

Heat pump-type hydrogen refiner for fuel cell, is filled with several hydrogen occlusion alloys differing in equilibrium hydrogen pressure, and utilizes exhaust heat of fuel cell and/or modifier as heat source

Patent Assignee: TOKYO GAS CO LTD

Inventors: OTSUKA S

Patent Family (1 patent, 1 country)

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
JP 2000340242	A	20001208	JP 1999144075	A	19990524	200117	B

Priority Application Number (Number Kind Date): JP 1999144075 A 19990524

Patent Details

Patent Number	Kind	Language	Pages	Drawings	Filing Notes
JP 2000340242	A	JA	6	7	

Alerting Abstract: JP A

NOVELTY - A heat pump filled with more than 2 kinds of hydrogen occlusion alloys, differing in equilibrium hydrogen pressure, is connected to fuel cell. The exhaust heat of fuel cell and/or modifier is used as heat source for the heat pump. The cold heat obtained during hydrogen release from hydrogen occlusion alloy is used for refrigeration or air conditioning. The hydrogen released is supplied to the fuel cell.

USE - For fuel cell.

ADVANTAGE - Highly pure hydrogen is obtained from this heat pump refiner. The hydrogen released is effectively utilized as fuel in the fuel cell. The size of the apparatus and cost of installation are reduced.

Technology Focus:

CHEMICAL ENGINEERING - Preferred Refiner: The fuel cell is phosphoric acid-type or solid polymeric-type fuel cell. The exhaust gas of fuel cell is heat of battery cooling water, cooling air, exhaust gas from air coal or fuel electrode.

International Patent Classification

IPC	Level	Value	Position	Status	Version
C01B-0003/00	A	I	L	R	20060101
C01B-0003/56	A	I	F	R	20060101

F25B-0017/12	A	I	L	R	20060101
H01M-0008/00	A	I	L	R	20060101
H01M-0008/04	A	I	L	R	20060101
H01M-0008/10	A	I	L	R	20060101
C01B-0003/00	C	I	L	R	20060101
F25B-0017/00	C	I	L	R	20060101
H01M-0008/00	C	I	L	R	20060101
H01M-0008/04	C	I	L	R	20060101
H01M-0008/10	C	I	L	R	20060101

Original Publication Data by Authority

Japan

Publication Number: JP 2000340242 A (Update 200117 B)

Publication Date: 20001208

HEAT PUMP TYPE HYDROGEN PURIFICATION DEVICE USING WASTE HEAT OF FUEL CELL

Assignee: TOKYO GAS CO LTD (TOLG)

Inventor: OTSUKA SHINJI

Language: JA (6 pages, 7 drawings)

Application: JP 1999144075 A 19990524 (Local application)

Original IPC: C01B-3/00(-) H01M-8/04(A) C01B-3/56(B) F25B-17/12(B) H01M-8/00(B) H01M-8/10(B)

Current IPC: C01B-3/00(R,A,I,M,JP,20060101,20051220,A,L) C01B-3/00(R,I,M,JP,20060101,20051220,C,L) C01B-3/56(R,I,M,JP,20060101,20051220,A,F) F25B-17/00(R,I,M,JP,20060101,20051220,C,L) F25B-17/12(R,I,M,JP,20060101,20051220,A,L) H01M-8/00(R,I,M,JP,20060101,20051220,A,L) H01M-8/04(R,I,M,JP,20060101,20051220,C,L) H01M-8/04(R,I,M,JP,20060101,20051220,A,L) H01M-8/04(R,I,M,JP,20060101,20051220,C,L) H01M-8/10(R,I,M,JP,20060101,20051220,A,L) H01M-8/10(R,I,M,JP,20060101,20051220,C,L)

Derwent World Patents Index

© 2008 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 10558163

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(II)特許出願公開番号

特開2000-340242

(P2000-340242A)

(43)公開日 平成12年12月8日(2000.12.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	P 1	5-73-1*(参考)
H 01 M	8/04	H 01 M 8/04	J 3 L 0 9 3
C 01 B	3/56	C 01 B 3/56	N 4 G 0 4 0
F 25 B	17/12	F 25 B 17/12	A 5 H 0 2 6
			N 5 H 0 2 7
			Z

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全6頁) 最終頁に続く

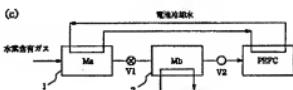
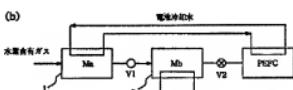
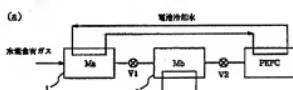
(21)出願番号	特願平11-144075	(71)出願人	000220262 東京瓦斯株式会社 東京都港区海岸1丁目5番20号
(22)出願日	平成11年5月24日(1999.5.24)	(72)発明者	大塚 真志 神奈川県横浜市鶴見区岸谷1-3-25-411
		(74)代理人	100103159 弁理士 加茂 裕邦 Fターム(参考) SLO93 NND5 PP15 4C040 AA12 AA16 5H026 AA04 AA06 5H027 AA04 AA06 BA01 BA14 BA17 CC06

(54)【発明の名称】 燃料電池の排熱利用ヒートポンプ式水素精製装置

(57)【要約】

【課題】水素吸収合金ヒートポンプにより冷熱を得るとともに、その熱源として燃料電池及び改質器の排熱を利用し、また該水素吸収合金からの放出水素を燃料電池の燃料として利用する燃料電池の排熱利用ヒートポンプ式水素精製装置を得る。

【解決手段】平衡水素圧の異なる少なくとも2種の水素吸収合金を充填した水素吸収合金ヒートポンプに燃料電池を連結し、該ヒートポンプの熱源として燃料電池の排熱及び改質器の排熱のうち何れか一方または両方の排熱を利用するとともに、水素吸収合金からの水素放出時に得られる冷熱を冷凍又は冷房に利用するようにしてなることを特徴とする燃料電池の排熱利用ヒートポンプ式水素精製装置。また該水素吸収合金からの放出水素を燃料電池に供給して燃料として利用する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】平衡水素圧の異なる少なくとも2種の水素吸収合金を充填した水素吸収合金ヒートポンプに燃料電池を連結し、該ヒートポンプの熱源として燃料電池の排熱及び改質器の排熱のうち何れか一方または両方の排熱を利用するとともに、水素吸収合金からの水素放出時に得られる冷熱を冷凍又は冷房に利用するようにしてなることを特徴とする燃料電池の排熱利用ヒートポンプ式水素精製装置。

【請求項2】平衡水素圧の異なる少なくとも2種の水素吸収合金を充填した水素吸収合金ヒートポンプに燃料電池を連結し、該ヒートポンプの熱源として燃料電池の排熱及び改質器の排熱のうち何れか一方または両方の排熱を利用するとともに、水素吸収合金からの水素放出時に得られる冷熱を冷凍又は冷房に利用し、且つ、水素吸収合金からの放出水素を燃料電池に供給するようにしてなることを特徴とする燃料電池の排熱利用ヒートポンプ式水素精製装置。

【請求項3】上記燃料電池がリン酸型燃料電池又は固体高分子型燃料電池である請求項1又は2に記載の燃料電池の排熱利用ヒートポンプ式水素精製装置。

【請求項4】上記燃料電池の排熱が電池冷却水、冷却空気、空気極からの排熱、燃料極からの排熱のうちの1種又は2種以上の排熱である請求項1又は2に記載の燃料電池の排熱利用ヒートポンプ式水素精製装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素吸収合金を水素精製用且つヒートポンプ式として利用するとともに、その熱源に燃料電池の排熱又は改質器の排熱を利用して燃料電池の排熱利用ヒートポンプ式水素精製装置に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池はイオン伝導体、すなわち電解質に利用される物質の違いによりリン酸型（P A F C）、固体高分子型（P E F C）、溶融炭酸塩型（M C F C）、固体電解質型（S O F C）等に分類される。図1は、一例としてP A F Cの一態様例を説明するための概略図である。リン酸を含浸させた電解質を挟んで燃料極（水素極）及び空気極（酸素極）が配置され、これらを挟んでセパレーターが配置される。

【0003】電池としての作動時に熱を発生するが、電池を例えば200°Cというような一定作動温度に保持するために冷却管が配置される。図1のように電解質が1個の場合（単電池）の電圧は例えば0.65～0.75V程度と云うように低いため、通常、単電池を直列に積層して構成される。これらの点は以下に述べるP E F Cの場合についても同様である。

【0004】燃料電池の燃料には通常水素が使用されるが、P A F Cで用いる水素中のCOは1%、P E F Cで

は100ppmが限度であり、これらを超えると電池性能が著しく劣化する。このため燃料電池の燃料水素は燃料電池へ供給する前に精製する必要があり、例えば天然ガス、都市ガスその他の炭化水素ガスの水蒸気改質器等の水素製造装置に加えて、別途水素精製装置が必要である。図2はこの態様を模式的に示した図である。

【0005】本発明者は、水素吸収合金が水素を吸収する機能に加え水素を精製する機能を有することを利用した水素製造装置を先に開発している（特願平9-362539号）。これによれば、例えば炭化水素ガスの改質器を連続運転させて得られる改質ガスを2基以上の水素吸収充填容器に交互に通して水素を分離精製且つ吸収させ、かつ燃料電池等へ供給することができる。

【0006】また、燃料電池は、その種類に応じて最適な運転温度範囲が存在し、その発電に伴い生じる熱を除去して所定温度に維持される。このため燃料電池作動時に電池冷却水や空気等により冷却する必要があり、また空気極及び燃料極からは排気が排出される。作動時に、例えばP E F Cでは80～100°C程度、P A F Cでは170～210°C程度に維持する必要があるため、電池冷却水や空気等により冷却され、空気極及び燃料極からの排気も同程度の温度で排出される。

【0007】上記のように、燃料電池を冷却した電池冷却水や冷却空気、空気極や燃料極からの排気は比較的高い温度であるため、その排熱を有効利用する方法が研究されつつある。例えば吸収式冷凍機（ヒートポンプ）で冷熱を得るには熱源が必要であるが、このため、燃料電池からの排熱をその熱源に利用することが考えられている。図3はこの態様を模式的に示したもので、燃料電池の排熱を吸収式冷凍機の熱源として利用することで冷熱が得られ、冷房等に利用される。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、水素吸収合金をヒートポンプに利用して冷熱を得るとともに、その熱源として燃料電池の排熱及び改質器の排熱を利用してなる燃料電池の排熱利用ヒートポンプ式水素精製装置を提供することを目的とする。また、本発明は、上記燃料電池の排熱利用ヒートポンプ式水素精製装置において、放出される高純度水素を燃料電池の燃料として利用するようにしてなる燃料電池の排熱及び改質器の排熱を利用するヒートポンプ式水素精製装置を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、平衡水素圧の異なる少なくとも2種の水素吸収合金を充填した水素吸収合金ヒートポンプに燃料電池を連結し、該ヒートポンプの熱源として燃料電池の排熱及び改質器の排熱のうち何れか一方または両方の排熱を利用するとともに、水素吸収合金からの水素放出時に得られる冷熱を冷凍又は冷房に利用するようにしてなることを特徴とする燃料電池

の排熱利用ヒートポンプ式水素精製装置を提供する。

【0010】また、本発明は、平衡水素圧の異なる少なくとも2種の水素吸収合金を充填した水素吸収合金ヒートポンプに燃料電池を連結し、該ヒートポンプの熱源として燃料電池の排熱及び改質器の排熱のうち何れか一方または両方の排熱を利用するとともに、水素吸収合金からの水素放出時に得られる冷熱を冷凍又は冷房に利用し、且つ、水素吸収合金からの放出水素を燃料電池に供給するようにしてなることを特徴とする燃料電池の排熱利用ヒートポンプ式水素精製装置を提供する。

【0011】

【発明の実施の形態】水素吸収合金は、水素吸収時に発熱し、吸収水素の放出時に吸熱するため、ヒートポンプとして利用することが考えられている。例えば、 LaNi_5 合金は1g当たり180m³の水素を吸収し、水素1m³を吸収するとき約7.6kcalの発熱し、逆に水素を放出するときは吸熱する。本発明においては、水素吸収合金ヒートポンプに必要な熱源として燃料電池からの排熱及び天然ガス、都市ガスその他の炭化水素ガスの水蒸気による改質器（本明細書中改質器と指称する）の排熱のうち何れか一方または両方の排熱を利用する。

【0012】改質器には各種のタイプがあるが、基本的には燃焼部と改質部からなり、燃焼部の加熱用バーナで燃焼用空気により燃料ガスを燃焼させ、発生熱を改質部における水蒸気による炭化水素ガスの改質作用として利用した後、排出される。燃焼排ガス及び改質部で得られる水素を主成分とする改質ガスは、改質器本体の構造、規模、操作条件等の如何にもよるが、例えば400～700℃という温度で排出される（なお、改質器に低速CO変成器を付設する場合には、その出口から200～300℃程度の温度で排出される）ので、本発明においてはこれらの熱を水素吸収合金ヒートポンプに必要な上記熱源として利用する。

【0013】燃料電池としては水素を燃料とし高温排熱が取り出せるものであれば何れも適用される。また、水素吸収合金は水素吸収時に水素を選択的に吸収するため、本発明では水素の精製にも利用する。本発明における水素吸収合金としては、上記の特性を有するものであれば特に限定ではなく何れも使用される。その幾つかの例としては、 LaNi_5 のほか、例えば $\text{TiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$ 、 Mg_2Ni 、 CaNi_3 、 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 、 $\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ （Mm=ミッショメタル）、 $\text{MmNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.85}$ （Mm=ミッショメタル）等を挙げることがができる。

【0014】図4は、水素吸収合金ヒートポンプの作動原理を冷房サイクルの場合について示した図で、Ma、Mbは異種の水素吸収合金である。Maを温度T_mからT_hに加熱して水素を放出させる（A点）。放出した水素は温度T_mのMbに吸収され、発生する熱は大気に放出する（B点）。次に、MaをT_mに、MbをT_hにす

ると、Mbの平衡水素圧はMaのそれより高くなり、Mbは吸収していた水素を放出して冷却され（C点）、放出した水素はMaに吸収される（D点）。

【0015】図5は、図4に対応して從来考えられてゐる冷房サイクルの作動図である（大角泰章著「水素吸収合金」p. 411～413）。特性の異なる水素吸収合金Ma及びMbを、それぞれ2つの容器、第1容器、第2容器に充填する。両容器は水素ガスが移動できるようバルブを介して連結してある。この場合、同一温度である時、Mbの方がMaよりも平衡水素圧の高い合金を用いる。まず、第2容器のMa合金に水素を吸収させて、水素化物MaHとしておく。

【0016】熱源としては、ボイラ等からの温水等が利用され、温度100℃（T_h）程度にして用いられる。この熱で第2容器を加熱すると、金属性水素化物は吸熱反応を起し、水素ガスを放出する。放出水素は第1容器に移動し、合金Mbに吸収されMbHとなる。この時40℃（外気温T_m）程度の反応熱が出るが、この熱は外部に放出される（再生過程）。

【0017】第2容器の加熱を停止すると、温度は外気温度（T_m）まで下がって、第1容器、第2容器が同一温度となり、平衡水素圧の低い合金Maの方、すなわち逆方向へ移行する。このため、第1容器の金属性水素化物MbHは吸熱反応により水素を放出する。この時の吸熱作用により、水が冷やされ冷卻（T₁）を得ることができる、この冷水により室内の冷房を行うことができる（冷熱過程）。このような閉サイクルを構成し、水素を順次A→B→C→D→Aと移動させることにより、温度T_hの熱源を用いて温度T₁の冷熱が取り出される。

【0018】本発明においては、上記温度T_hの熱源として燃料電池からの排熱及び改質器からの排熱を利用する。燃料電池からの排熱としては電池冷却水や冷却空気（電池冷却用として空気を用いる場合）、空気橋や燃料橋からの排気を利用する。また本発明においては、上記のようなA→B→C→D→Aという水素の閉サイクルに代えて、水素供給装置等からの水素をMa容器へ供給するようにし、Mb容器から放出される水素を燃料電池の燃料として利用するものである。放出される水素は水素吸収合金により選択的に吸収された水素であるので精製された高純度水素である。このため、燃料電池の燃料としてそのまま利用することができる。

【0019】水素としては水の電解、石炭やコークスのガス化、液体燃料のガス化、ガス体燃料の変成、コークス炉ガスの液化分離、メタノールやアンモニアの分解など各種の方法で得られる水素が利用できる。このうち、好ましくはガス体燃料の変成法、すなわち天然ガスや都市ガス（容易に入手でき安価でクリーンである）等を改質して得られた水素を主成分とする改質ガスが使用される。

【0020】図6は、水素供給装置、例えば改質器から

の改質ガスを使用したヒートポンプ式水素精製装置の態様例を示す図である。改質器においては、N i 系、R u 系等の適当な触媒が使用され、接触反応により改質される。生成した改質ガスには幾分のCOガス等が副生成しているため、副COガスについては必要に応じてCO₂へ変えるためのCO変換器にかけられる。

【0021】こうして得られた水素含有ガスはヒートポンプ式水素精製装置へ供給される。ヒートポンプ式水素精製装置は、平衡水素圧の異なる少なくとも2種の水素吸収合金をそれぞれ充填した容器が直列に連結して配管され、後段容器から冷熱を得て、冷凍や冷房等に利用する。後段容器から放出される水素は燃料電池（P E F C）の燃料として供給する。

【0022】図7は、図6のヒートポンプ式水素精製装置の操作過程を示した図である。特性の異なる2種の水素吸収合金M_a及M_bを2つの容器1、2にそれぞれ充填する。この場合、同一温度で、M_bの方がM_aよりも平衡水素圧の高い合金を用い、また両容器はバルブを介して連結している。まず、(1)バルブV₁を開き、水素含有ガスをM_a容器へ供給し水素を選択的に吸収させる〔図7(a)〕。

【0023】次に、(2)バルブV₁を開き、熱源としてP E F Cからの電池冷却水（80～100°C程度）を用いてM_a容器を加熱すると、M_aHは吸熱反応を起して水素ガスを放出する〔図7(b)〕。放出水素はM_b容器へ移動し、合金M_bに吸収されてM_bHとなる。この時、例えば40°C程度の反応熱が出て、この熱は外部に放出してよい。上記熱源としては電池冷却水のほか、電池冷却空気、空気極からの排気、燃料極からの排気、改質器からの排熱も利用でき、これらの2種以上を併用して利用してもよい。

【0024】その後、(3)M_b容器の温度は外気温度まで下がるが、P E F CへのバルブV₂を開くと、M_b容器の水素発生物：M_bHは吸熱反応により水素を放出する。この時の吸熱作用により、水が冷やされ冷水を得ることができ、この冷水を利用して室内の冷房を行う

ことができる。放出水素はP E F Cへ供給され、燃料として使用される。なお、過程(3)を実施するのと同時に、上記(1)の過程を開始してもよい。図7(c)はこの場合を示している。

【0025】

【発明の効果】本発明によれば、水素吸収合金をヒートポンプを利用してとともに、水素含有ガスを吸収・精製して高純度水素を得ることができる。このため放出水素を純度であることが必要な燃料電池の燃料として利用することができる。この点、従来の水素吸収合金ヒートポンプにおいては、水素を閉サイクルで利用し、水素を取り出すことはできないのに比べると、極めて有効な効果である。

【0026】また、本発明においては、燃料電池の排熱、改質器からの排熱を水素吸収合金ヒートポンプの熱源として使用することで、その排熱を有効に利用でき、また冷熱供給と水素精製を同一装置で同時に実行する装置を小型化し、コストダウンが図れるなど各種利点がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】燃料電池の一例としてP A F Cの一態様例を説明するための概略図。

【図2】炭化水素ガスの水蒸気改質器による水素精製装置を配置した態様を示す図。

【図3】燃料電池からの排熱を吸収式冷凍機の熱源に利用する態様を示した図。

【図4】水素吸収合金ヒートポンプの作動原理を示した図。

【図5】図4に対応する冷房サイクルの作動図。

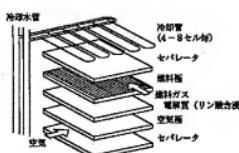
【図6】改質ガスを用いたヒートポンプ式水素精製装置の態様例を示す図。

【図7】図6のヒートポンプ式水素精製装置の操作過程を示した図。

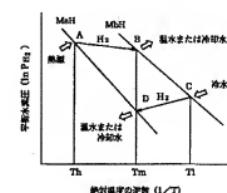
【符号の説明】

V₁、V₂ バルブ

【図1】



【図4】



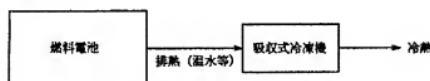
【図2】

PEFCを発電する場合

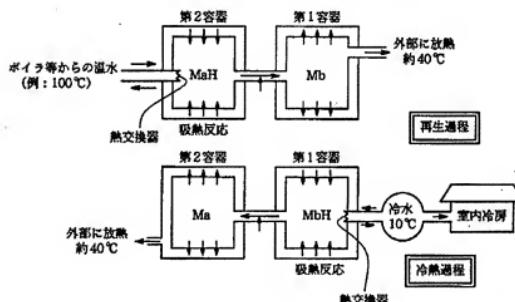


【図3】

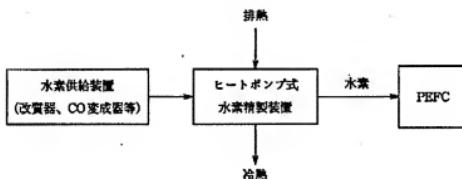
冷熱供給する場合



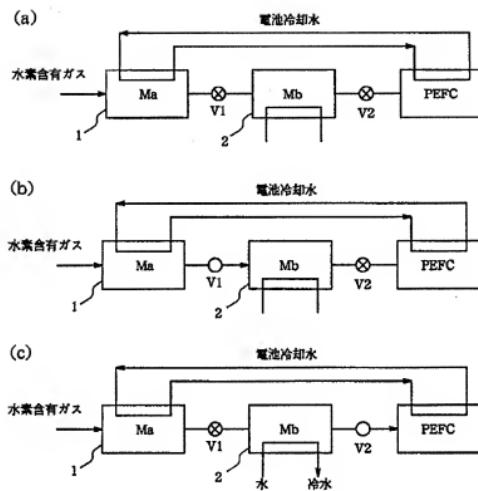
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	マーク(参考)
H 0 1 M	8/00	H 0 1 M	8/00
	8/10		8/10
// C 0 1 B	3/00	C 0 1 B	3/00